

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 11067991 A

(43) Date of publication of application: 09 . 03 . 99

(51) Int. Cl

H01L 23/36
B22D 19/14
B22F 7/00
C04B 35/52
H01L 23/373
H05K 7/20

(21) Application number: 09222091

(71) Applicant: SUMITOMO ELECTRIC IND LTD

(22) Date of filing: 19 . 08 . 97

(72) Inventor: NISHIBAYASHI YOSHIKI

(54) **HEAT SINK FOR SEMICONDUCTOR, AND
MANUFACTURE THEREOF**

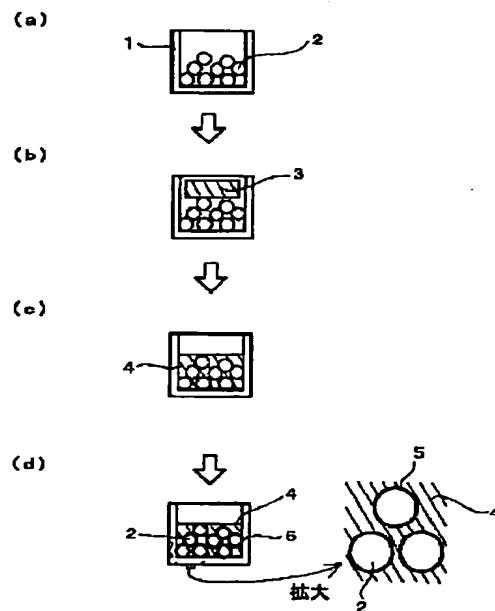
others by metal.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a heat sink which is high in thermal conductivity containing diamond particles and heat stress due to thermal expansion with a semiconductor is resolved, and a manufacturing method thereof.

SOLUTION: By melting (a)-(c), in around a diamond particle 2, an alloy (c) 4 of at least one metal (A) selected from among Ag, Cu, Au, Al, Mg, and Zn and at least one metal (B) selected from among 4a, 5a group element, and Cr, the diamond particle 2 tightly contacts the metal (A) through a metal carbide (B') 5 formed on the surface of a diamond particle 1, so that heat sink of high thermal conductivity which is significantly higher than that of the metal (A), is obtained. Either of infiltration process and sintering process can be adopted for that technique. Especially, forming (d) the metal carbide (B') 5 on the surface of diamond particle at the same time with that of a matrix metal or after that is an effective formation method. The presence of the metal carbide (B') 5 is effective, when it is equal to 1/4 or more of the surface area of the diamond particle, with diamond particles being isolated from



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-67991

(43)公開日 平成11年(1999)3月9日

(51) Int.Cl.⁸ 識別記号

H 01 L	23/36
B 22 D	19/14
B 22 F	7/00
C 04 B	35/52
H 01 L	23/373

F I

H 01 L	23/36	Z
B 22 D	19/14	A
B 22 F	7/00	Z
C 04 B	35/52	301 D
H 05 K	7/20	D

審査請求 未請求 請求項の数15 OL (全 16 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平9-222091

(71)出願人 000002130

住友電気工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

(22)出願日 平成9年(1997)8月19日

(72)発明者 西林 良樹

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友

電気工業株式会社伊丹製作所内

(74)代理人 弁理士 上代 哲司 (外2名)

(54)【発明の名称】 半導体用ヒートシンクおよびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 ダイヤモンド粒子を含む高熱伝導であり、かつ半導体との熱膨張による熱歪みを解消したヒートシンク及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 Ag、Cu、Au、Al、Mg、Znから選ばれる1種以上の金属(A)と、4a、5a族元素及びCrから選ばれる1種以上の金属(B)の合金

(C)をダイヤモンド粒子の周囲で溶融することにより、ダイヤモンド粒子の表面に形成する金属の炭化物(B')を介して、ダイヤモンド粒子と金属(A)が密着し、金属(A)の熱伝導率を大きく上回る高熱伝導性のヒートシンクとなる。その手法は溶浸法でも焼結法でも可能である。特に金属炭化物(B')をマトリックス金属の形成と同時に形成後はダイヤモンド粒子の表面に形成させることができ、本発明の特徴であり、効果的な形成方法といえる。金属炭化物(B')の存在は、ダイヤモンド粒子の表面積の1/4以上あれば、有効であり、かつダイヤモンド粒子同士が金属により隔てられている構造を持つことが重要である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Ag, Cu, Au, Al, Mg, Zn から選ばれる1種以上の金属(A)と、4a、5a族元素及びCrから選ばれる1種以上の金属(B)からなる炭化物(B')と複数のダイヤモンド粒子からなり、個々のダイヤモンド粒子の表面積の1/4以上を炭化物(B')が覆っており、その炭化物(B')に覆われたダイヤモンド粒子同士が金属(A)によって隔てられている構造を持っていることを特徴とする半導体用ヒートシンク。

【請求項2】 前記ダイヤモンド粒子を覆う金属炭化物(B')の周囲に金属(B)の層が形成されていないことを特徴とする請求項1に記載の半導体用ヒートシンク。

【請求項3】 前記金属(A)がさらにW、Mo及びその合金の1種以上の金属(D)を含む請求項1または2に記載の半導体用ヒートシンク。

【請求項4】 前記ダイヤモンド粒子が平均粒径で60 μm ~700 μm の範囲にあることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の半導体用ヒートシンク。

【請求項5】 前記金属(B)の原子数比がヒートシンク全体の0.01atm%以上、2.5atm%以下である請求項1乃至4のいずれかに記載の半導体用ヒートシンク。

【請求項6】 前記金属(B)がTi、Zr、Hfから選ばれる1種以上からなる請求項1乃至5のいずれかに記載の半導体用ヒートシンク。

【請求項7】 前記金属(A)がAgとCuの合金からなり、かつ両者の体積比率が $Ag \geq 0.7$ であるか、 $Cu \geq 0.8$ である条件を満たすものであることを特徴とする請求項1乃至6のいずれかに記載の半導体用ヒートシンク。

【請求項8】 金属(A)と金属炭化物(B')とダイヤモンド粒子からなるヒートシンクを形成する方法であって、その工程に、(1)複数のダイヤモンド粒子を容器または型に入れる工程、(2)金属(B)と、金属(A)からなる合金(C)をダイヤモンド粒子と同時あるいは、後で容器または型に入れる工程、(3)次に、減圧もしくは1000気圧以下で加熱して、前記合金(C)を溶融し、金属(B)がダイヤモンド粒子と反応してダイヤモンド粒子の周囲に金属炭化物(B')を形成させるとともに、合金(C)をダイヤモンド粒子間に浸透させる工程、を含む、半導体用ヒートシンクの製造方法。

【請求項9】 金属(A)と金属炭化物(B')とダイヤモンド粒子からなるヒートシンクを形成する方法であって、その工程に、(1)複数のダイヤモンド粒子を容器または型に入れる工程、(2)金属(A)と金属(B)からなる合金(C)をダイヤモンド粒子と同時あるいは、後で容器または型に入れる工程、(3)次に、

減圧もしくは1000気圧以下で加熱して合金(C)を溶融し、金属(B)がダイヤモンド粒子と反応してダイヤモンド粒子の周囲に金属炭化物(B')を形成させる工程、(4)その後、減圧下で合金(C)の一部を蒸発させる工程、(5)蒸発させた後、減圧もしくは1000気圧以下で金属(A)を溶浸させる工程、を含む、半導体用ヒートシンクの製造方法。

【請求項10】 金属(A)と金属炭化物(B')とダイヤモンド粒子からなるヒートシンクを形成する方法であって、その工程に、(1)複数のダイヤモンド粒子を容器または型に入れる工程、(2)金属(A)と金属(B)からなる合金(C)と、それより融点の高い金属(A)をダイヤモンド粒子と同時あるいは、後で容器または型に入れる工程、(3)次に、減圧もしくは1000気圧以下で加熱して合金(C)を溶融し、金属(B)がダイヤモンド粒子と反応して、ダイヤモンド粒子の周囲に金属炭化物(B')を形成させる工程、(4)つづいて金属(A)を溶融する工程、を含む、半導体用ヒートシンクの製造方法。

【請求項11】 金属(A)と金属炭化物(B')とダイヤモンド粒子からなるヒートシンクを形成する方法であって、その工程に、(1)複数のダイヤモンド粒子を容器または型に入れる工程、(2)金属(A)と金属(B)からなる合金(C)と、それより融点の低い金属(A)をダイヤモンド粒子と同時あるいは、後で容器または型に入れる工程、(3)次に、減圧もしくは1000気圧以下で加熱して金属(A)を溶融する工程、(4)つづいて合金(C)を溶融し、金属(B)がダイヤモンド粒子と反応してダイヤモンド粒子の周囲に金属炭化物(B')を形成させる工程、を含む、半導体用ヒートシンクの製造方法。

【請求項12】 金属(A)と金属炭化物(B')とダイヤモンド粒子からなるヒートシンクを形成する方法であって、その工程に、(1)金属(A)と金属(B)からなる合金(C)粉末と、複数のダイヤモンド粒子を混合する工程、(2)混合物を加圧成形する工程、(3)成形体を合金(C)の融点以上の温度で焼成することにより金属(B)がダイヤモンド粒子と反応してダイヤモンド粒子の周囲に金属炭化物(B')を形成させる工程、を含む、半導体用ヒートシンクの製造方法。

【請求項13】 金属(A)と金属炭化物(B')とダイヤモンド粒子からなるヒートシンクを形成する方法であって、その工程に、(1)金属(A)と金属(B)からなる合金(C)粉末と、それより融点の高い金属(A)の粉末と複数のダイヤモンド粒子を混合する工程、(2)混合物を加圧成形する工程、(3)成形体を合金(C)の融点以上、金属(A)の温度以下で焼成することにより、金属(B)がダイヤモンド粒子と反応してダイヤモンド粒子の周囲に金属炭化物(B')を形成させる工程、を含む、半導体用ヒートシンクの製造方

法。

【請求項14】 金属(A)と金属炭化物(B')とダイヤモンド粒子からなるヒートシンクを形成する方法であって、その工程に、(1) 金属(A)と金属(B)からなる合金(C)粉末と、それより融点の高いW, Mo及びその合金から選ばれる1種類以上の金属粉末(D)と、複数のダイヤモンド粒子を混合する工程、(2) 混合物を加圧成形する工程、(3) 成形体を合金(C)の融点以上、金属(D)の温度以下で焼成することにより、金属(B)がダイヤモンド粒子と反応してダイヤモンド粒子の周りに金属炭化物(B')を形成させる工程、を含む、半導体用ヒートシンクの製造方法。

【請求項15】 金属(A)と金属炭化物(B')とダイヤモンド粒子からなるヒートシンクを形成する方法であって、その工程に、(1) 金属(A)と金属(B)からなる合金(C)粉末と合金(C)より高い融点をもつ金属(A)の粉末と、複数のダイヤモンド粒子を混合する工程、(2) 混合物を加圧成形する工程、(3) 金属(A)の融点以上の温度で焼成することにより、金属(B)がダイヤモンド粒子と反応してダイヤモンド粒子の周りに金属炭化物(B')を形成させる工程、を含む、半導体用ヒートシンクの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、半導体デバイス等に用いられる放熱用ヒートシンク及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 半導体等の発熱を冷却する手段として、ヒートシンクが利用されている。そのヒートシンクの作用は、半導体等の素子が急激に発熱する際、瞬時にその発生熱を放散するものであり、物性としては、熱伝導性と熱容量、による熱拡散の大きなものがより効果的に用いられる。その材料として、Cuは熱伝導率が39.8W/mKであり、比重も大きいところから、熱拡散の大きな材料として注目された。しかし、熱膨張係数が1.7ppm/°Cと半導体や絶縁用のセラミック等に対比して大きく(例えばSi:4.2ppm/°C, GaAs:6.7ppm/°C)、接合時と室温の差、動作温度と非作動時の温度差による熱膨張の違いから、半導体に大きな熱応力がかかり、使用できない場合がでてきた。

【0003】 次には、熱膨張の小さなW, Moなどの金属をCuと合金化して利用する方法がある。Cu-WやCu-Moのような合金もしくは分散体により、熱膨張率を半導体の値に近づけた材料が利用されているが、WやMoは熱伝導率が小さく、Cuと合金化すると、約200W/mKに低下する。

【0004】 次に利用されたものは、高熱伝導性を有するダイヤモンドと金属の組み合わせである。これらの技術は、既に特開平2-170452号公報、特開平3

-9552号公報、特開平4-231436号公報、特開平4-259305号公報などの開示がある。全てダイヤモンドの高熱伝導性を利用し、金属の中に埋め込み、その比率を調整することで熱膨張率を半導体の熱膨張率に近づけ、温度差による熱歪みを起こさぬように調整したものである。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、ダイヤモンド粒子をCu, Ag, Au, Alに単に埋め込む場合、ダイヤモンドとこれらの金属との密着性が悪く、ヒートシンクとした場合の強度が非常に弱くなることや、製造時にうまく混合できないことなど、問題点がある。また、ダイヤモンドの表面にあらかじめ金属を特殊コーティングしたのち、Cu, Ag, Au, Alなどの金属と焼結法で形成することは、成形が容易で組成も制御できる利点がある。ところが、その焼結法でも、従来の金属焼結の手法で、粉末の混合、加圧成形、焼成の工程を経たものは、熱伝導が、使用した金属以上にならない結果となっている。さらにはダイヤモンド粒子にダイヤモンドと炭化物を形成できる金属(本発明の金属(B)に相当)をあらかじめコーティングしておき、これを溶融金属中に埋め込む手段があり、本発明と類似するが、ダイヤモンド粒子の周囲に存在する金属炭化物の層が厚くなり、肝心の熱伝導性を十分に発揮できないので、解決手段とはならない。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は、前記問題の解決に当り、ヒートシンクの構造を以下のようにした。即ち、Ag, Cu, Au, Al, Mg, Znから選ばれる1種以上の金属(A)と、4a、5a族元素及びCrから選ばれる1種以上の金属(B)の炭化物(B')と複数のダイヤモンド粒子からなり、個々のダイヤモンド粒子の表面積の1/4以上を炭化物(B')が覆って粒子状をなし、その炭化物(B')に覆われたダイヤモンド粒子同士が金属(A)によって隔てられている構造をもった半導体用ヒートシンクである。

【0007】 このような構造を持つことにより、ダイヤモンド粒子と金属の密着性が増し、かつ、ダイヤモンド粒子とその周囲を取り囲む金属炭化物(B')及び金属炭化物(B')とその周囲に存在する金属(A)との密着性も問題無く、熱伝導性においても、金属(A)の熱伝導率では到達できない高熱伝導率を得ることができる。特に金属炭化物(B')がダイヤモンド粒子の表面積の1/4以上を覆っている状態であることが、ダイヤモンド粒子と金属(A)との密着性を好適なものにする。ダイヤモンド粒子の表面積の1/4未満であると、150°C以上の温度でヒートシンクは柔らかになり、30g/cm²以上の荷重で変形することが認められ、金属(A)とダイヤモンド粒子の密着性が不十分であることを裏付ける。また、金属炭化物(B')の層はできる

だけ薄くするのがよく、ダイヤモンド粒子の表層に付着する程度で充分に効果を發揮する。この金属炭化物(B')の層は、熱伝導性が悪いので厚くしないことが大切であり、且つ未反応の金属(B)がダイヤモンド粒子の周囲に多く存在する事も、ヒートシンクの熱伝導率を低下させる要因となる。

【0008】そして、この金属(A)の中にW, Mo及びその合金の1種以上である金属(D)が分散されていてもよい。これらは、金属(A)とダイヤモンド粒子の熱膨張の差を緩和する作用がある。ダイヤモンド粒子は、平均粒径で60μm～700μmの範囲にあることが望ましく、60μm未満では、ダイヤモンドの高熱伝導性を生かせず、また、700μmを越えると厚みの薄いヒートシンクでは、ダイヤモンド粒子が層状に並ぶ余地がなくなる。一方、前記金属(B)の原子数比がヒートシンク全体の0.01atm%以上、2.5atm%以下であるとさらに好ましい。金属(B)は金属炭化物(B')となってダイヤモンド粒子の周囲に存在するが、その層の厚さが薄ければ密着性の効果を發揮できず(原子数比が全体の0.01atm%未満)、また層の厚みが厚すぎると、金属炭化物(B')の熱伝導性は大きないので、高熱伝導性を得るには障害となる(原子数比が全体の2.5atm%を越える)。

【0009】より好ましくは、前記金属(B)がTi, Zr, Hfから選ばれる1種以上からなり、かつその原子数比がヒートシンク全体の0.01atm%以上、2.5atm%以下である場合、金属炭化物(B')とダイヤモンド粒子、マトリックスとなる金属(A)との密着力も良く、かつ熱伝導性を十分に生かせる厚みを維持できる。

【0010】そして、金属(A)がAgとCuの合金からなり、かつ両者の体積比率がAg≥0.7であるか、Cu≥0.8である条件を満たすものであるとさらに好ましい結果を得ることができる。AgとCuの合金であることは、熱伝導性において効果的であり、且つ体積比率が一方の金属が優位になる条件とすることが大切である。その理由は、AgもしくはCuの比率が大きいことにより、合金の中にAgもしくはCuリッチの金属部分が存在することで、熱伝導率はその金属単味の熱伝導率に近い値を示す。

【0011】逆に、0.2<Ag<0.7か、0.3<Cu<0.8であると、合金の熱伝導率が全体を支配し、金属単味のような大きな熱伝導性を示さず、ヒートシンクとして熱伝導性において不利となってダイヤモンド粒子と金属の長所を發揮する効果が低下する。

【0012】その製造方法は、金属(A)と金属炭化物(B')とダイヤモンド粒子からなるヒートシンクを形成する方法であって、その工程に、(1)複数のダイヤモンド粒子を容器または型に入れる工程、(2)金属(B)と金属(A)からなる合金(C)をダイヤモンド

粒子と同時あるいは、後で容器または型に入れる工程、

(3) 次に減圧もしくは1000気圧以下で加熱して前記合金(C)を溶融し、金属(B)がダイヤモンド粒子と反応してダイヤモンド粒子の周りに金属炭化物(B')を形成させるとともに、合金(C)をダイヤモンド粒子間に浸透させる工程、を含むものであればよい。

【0013】他の手段として、その工程に、(1)複数のダイヤモンド粒子を容器または型に入れる工程、

10 (2) 金属(A)と金属(B)からなる合金(C)と、ダイヤモンド粒子と同時あるいは後で容器または型に入れる工程、(3) 次に、減圧もしくは1000気圧以下で加熱して合金(C)を溶融し、金属(B)がダイヤモンド粒子と反応してダイヤモンド粒子の周りに金属炭化物(B')を形成させる工程、(4) その後、減圧下で合金(C)の一部を蒸発させる工程、(5) 蒸発させた後、減圧もしくは1000気圧以下で金属(A)を溶浸させる工程、を含むものでも、達成できる。

【0014】さらに別の手段では、その工程に、(1)

20 複数のダイヤモンド粒子を容器または型に入れる工程、(2) 金属(A)と金属(B)からなる合金(C)と、それより融点の高い金属(A)をダイヤモンド粒子と同時あるいは後で容器または型に入れる工程、(3) 次に、減圧もしくは1000気圧以下で加熱して合金(C)を溶融し、金属(B)がダイヤモンド粒子と反応してダイヤモンド粒子の周りに金属炭化物(B')を形成させる工程、(4) つづいて金属(A)を溶融する工程、を含むものでも、達成できる。

【0015】前記と逆に、合金(C)より低い融点の金属(A)を用いても、本発明の目的は達成できる。即ちその工程に、(1)複数のダイヤモンド粒子を容器または型に入れる工程、(2) 金属(A)と金属(B)からなる合金(C)と、それより融点の低い金属(A)をダイヤモンド粒子と同時、あるいは後で容器または型に入れる工程、(3) 次に、減圧もしくは1000気圧以下で加熱して金属(A)を溶融する工程、(4) つづいて合金(C)を溶融して金属(B)がダイヤモンド粒子と反応してダイヤモンド粒子の周りに金属炭化物(B')を形成させる工程、を含むものでも、達成できる。

40 【0016】以上が溶浸法と呼ばれる手法を用いた本発明を製造する方法であり、次に本発明を焼結法と呼ばれる方法で行うには、(1) 金属(A)と金属(B)からなる合金(C)粉末と、複数のダイヤモンド粒子を混合する工程、(2) 混合物を加圧成形する工程、(3) 成形体を合金(C)の融点以上の温度で焼成することにより、金属(B)がダイヤモンド粒子と反応して、ダイヤモンド粒子の周りに金属炭化物(B')を形成させる工程、を含む工程であれば、可能である。

【0017】前記工程において、混合時に別に金属(A)の粉末を加えた、(1) 金属(A)と金属(B)

からなる合金 (C) 粉末と、それより融点の高い金属 (A) の粉末と複数のダイヤモンド粒子を混合する工程、(2) 混合物を加圧成形する工程、(3) 成形体を合金 (C) の融点以上、金属 (A) の温度以下で焼成することにより、金属 (B) がダイヤモンド粒子と反応してダイヤモンド粒子の周りに金属炭化物 (B') を形成させる工程、を含む工程であっても、可能である。

【0018】また、他の焼結法ではその工程に、(1) 金属 (A) と金属 (B) からなる合金 (C) 粉末と、それより融点の高いW, Mo 及びその合金から選ばれる1種類以上の金属粉末 (D) と、複数のダイヤモンド粒子を混合する工程、(2) 混合物を加圧成形する工程、

(3) 成形体を合金 (C) の融点以上、金属 (D) の温度以下で焼成することにより、金属 (B) がダイヤモンド粒子と反応してダイヤモンド粒子の周りに金属炭化物 (B') を形成させる工程、を含む工程であれば可能である。これは、特にW, Mo 及びその合金の少なくとも1種を含ませることで、熱膨張率の調整ができる良い方法である。

【0019】さらには、他の方法として、(1) 金属 (A) と金属 (B) からなる合金 (C) 粉末と、合金 (C) より高い融点をもつ金属 (A) の粉末と複数のダイヤモンド粒子を混合する工程、(2) 混合物を加圧成形する工程、(3) 金属 (A) の融点以上の温度で焼成することにより、金属 (B) がダイヤモンド粒子と反応してダイヤモンド粒子の周りに金属炭化物 (B') を形成させる工程、を含む工程でも作製できる。

【0020】すなわち、溶浸法での手段による特徴は、金属 (A) と金属 (B) を合金化し、その合金 (C) とダイヤモンド粒子が接触した状態で減圧もしくは1000気圧以下で加熱することにより、ダイヤモンド粒子の表面に金属 (B) がダイヤモンド粒子表面に拡散し、そこでダイヤモンドと接触して金属炭化物 (B') を形成する。金属 (B) の方が、金属 (A) よりもダイヤモンドとの接触炭化をしやすいために、選択的に金属炭化物 (B') ができる、これがダイヤモンド粒子を取り巻いた状態となる。前記した4つの製法は、全てそのような工程を含み、従ってどの方法を経ても同等の製品が出来上がる。

【0021】他の手段として、焼結法による特徴は、前記手法と類似するが、ダイヤモンド粒子と粉末にした合金 (C) とが、成形された内部で焼成時に合金 (C) 中の金属 (B) がダイヤモンド粒子と反応して金属炭化物 (B') をダイヤモンド粒子の表面に形成するものである。成形物に金属 (A) の存在、金属 (D) の存在があっても、選択的に金属 (B) がダイヤモンド粒子と反応することが本発明の重要なポイントである。前記した4つの製法に共通しているものである。

【0022】

【発明の実施の形態】本発明の要素は、ダイヤモンド粒

子の表面に4a、5a族及びCrから選ばれる1種以上の金属 (B) からなる炭化物 (B') 層を形成し、その周囲を取り巻く金属 (A) 、即ちAg, Cu, Au, Al, Mg, Znから選ばれる金属の1種以上が、マトリックスとなったヒートシンクである。熱伝導性からみれば、ダイヤモンド粒子のみから形成されれば最も有利なものとなるが、熱膨張では、半導体の熱膨張より小となり、熱歪みの原因となる。そこで、金属 (A) による熱膨張の調整が必要であるが、ダイヤモンド粒子と金属

(A) の界面の密着性が問題となり、本発明に至ったものである。ダイヤモンド粒子と金属 (A) の間に双方と強固な密着性をもつものとして4a、5a族及びCrから選ばれる1種以上の金属 (B) の炭化物 (B') を介在させることにより、強固な密着性を維持でき、また熱伝導性は金属 (A) 単味のものにダイヤモンドの良好な熱伝導性を加えることができる。また、さらに金属 (D) 即ちW, Mo 及びその合金の1種以上を金属 (A) 中に分散させることにより、ダイヤモンド粒子と金属 (A) の熱膨張率の違いを緩衝する効果をもたらし、より安定なヒートシンクが得られる。

【0023】熱伝導性は、本発明のように異種の材料の界面が強固に結びつくことで互いに熱のやり取りができるものであり、界面の密着性が悪い場合は、マトリックス材料に用いられた方の材料固有の熱伝導率に支配される。すなわち、金属 (A) マトリックス中にいくら高熱伝導のダイヤモンド粒子を埋め込んでも、その界面の密着性が強固でないと、全体の熱伝導性は、金属 (A) の熱伝導率に支配されることになり、高価なダイヤモンド粒子を用いた効果は微々たるものになる。

【0024】また、熱膨張率の異なる材料を組み合わせて用いる場合、熱膨張により材料のどちらかに内部歪みがかかる。本発明の場合は、金属 (A) がその役割を果たす。ダイヤモンド粒子は室温から200℃の温度域で、1.5 ppm/℃と小さく、その周囲の金属 (A) はその値より大きいので、高温になった場合は金属 (A) はダイヤモンド粒子に引かれ、熱膨張を押さえられ、内部歪みをおこし、ヒートシンク全体として金属 (A) の固有熱膨張率より小となる。このような現象をヒートシンク全体で均一に発生させるにはダイヤモンド粒子同士が接合せず、個々に金属 (A) のマトリックス中に存在するのが良い。そのような構成であれば、ヒートシンク全体で均一に内部歪みを分散でき、ヒートシンクが変形するようなことにはならない。そこで本発明はダイヤモンド粒子の周囲に金属炭化物 (B') があり、その外周を金属 (A) が囲んでいる構成になっているのが特徴である。

【0025】ダイヤモンド粒子を取り巻く金属炭化物 (B') の存在は、ダイヤモンド粒子の表面全体を囲むことが最も良いが、マトリックスとなる金属 (A) との密着性から、ダイヤモンド粒子の表面積の1/4以上を

覆っていれば、十分にその効果は得られる。好ましくはその覆った部分が1/2以上あると安定性が良い。残りの部分は、金属(A)であっても残留気孔であっても良いが、残留気孔は少ない方がよい。

【0026】ダイヤモンド粒子の大きさは、使用するヒートシンクの大きさにも限定されるが、細かすぎると粒子と金属の界面が多くなり、熱伝導性を低下させ、大きすぎるとヒートシンクの厚みに制限されるので、60μm~700μmが妥当である。200μm~300μmが最も好ましい。

【0027】ヒートシンクにおけるダイヤモンド粒子の比率は、熱伝導性と熱膨張の関係から、全体に対する体積比で、30~70vol%が良く、30vol%未満では、効果的な熱伝導性を得られず、70vol%を越えると、熱伝導率は大きくなるが、半導体との熱膨張率の調整が難しい。ダイヤモンド粒子の体積比が45~65vol%の範囲にあると熱伝導性も熱膨張による歪みの弊害もおこりにくく、好ましい。

【0028】金属炭化物(B')の存在は、あくまでダイヤモンドと金属(A)の密着性をよくするものであり、それ自体は熱伝導性は良いものではないので、多量に存在すると熱伝導率の低下を招き逆効果となる。少なすぎると密着作用を発揮できず限界がある。好ましくは、金属(B)の存在量で原子数比がヒートシンク全体の0.01atm%~2.5atm%の範囲が良く、これらの範囲では、十分にダイヤモンド粒子と金属(A)が密着し、かつ金属炭化物(B')の存在による熱伝導率の低下もなく、全体の熱伝導率も金属(A)の値より大きくなる。

【0029】特に好ましくは、金属炭化物(B')を形成する金属(B)にTi, Zr, Hfの1種以上を用い、原子数比がヒートシンク全体の0.01atm%~2.5atm%のときに、その効果がより顕著となる。原子数比が0.01atm%未満の場合には、ダイヤモンド粒子の表面を十分に覆うだけの量にならず、出来たヒートシンクが高温で変形する等の密着力の低下を招き、原子数比が2.5atm%を越えると、ヒートシンク全体に対する金属炭化物量が多すぎ、熱伝導率が低下する。

【0030】さらに、金属(A)は、AgとCuを合金にした場合が最もその効果を発揮でき、特にその合金におけるAgとCuの体積比率がより顕著な効果を発揮する。その比率は、Agが多量の場合では、 $Ag \geq 0.7$ のとき、Cuが多量の場合では、 $Cu \geq 0.8$ なる条件のときに熱伝導率が大きくなる。従って金属(A)を選択する場合、一元素の体積比率を大きくとり、合金化する別の元素を少なくすると、熱伝導率は大部分を占める元素の熱伝導率に近くなり、結果としてダイヤモンド粒子の熱伝導性の効果を得やすい構造となる。従って、選択する元素により、合金化時の体積比率は異なるが、特

にAgとCuの組み合わせが好ましく、その合金化時の体積比率は上記の様になる。さらにこの比率において、金属(B)には、Tiを用いるとその効果がより明確になる。この組み合わせによるデータを図6に示す。図6では、出来上がったヒートシンク中のダイヤモンド粒子とAgとCuの体積比率を3元系グラフで示し、金属(A)であるAgとCuの体積比率によって出来上がったヒートシンクの熱伝導率が異なり、AgとCuの体積比によって支配されていることが明確である。

10 【0031】このような構成のヒートシンクを作製するには、次のような方法がある。その1として、溶浸法がある。溶浸法において4通りの手段があり、第1の手段は、複数のダイヤモンド粒子を石英容器やカーボン容器のような、金属(A)より融点が高く、且つ金属(A)とのなじみの良くない容器にいれ、これと同時あるいは後で、金属(B)を含ませた金属(A)との合金(C)を入れる。容器を加熱炉にいれ、減圧するか、もしくは1000気圧以下に加圧する。当然ではあるが、雰囲気は非酸化性の状態である。このような条件で、0.5~10分放置し、ダイヤモンド粒子の周囲に金属(B)が拡散し、ダイヤモンドの表面で金属炭化物(B')を形成させる。この操作と同時に合金(C)をダイヤモンド粒子の間に浸透させる。浸透すると体積が減少するので、冷却を待って取出せばよい。

【0032】第2の手段は、第1の手段と良く似た工程であるが、合金(C)を溶融した後、減圧して合金(C)を蒸発させる。全部を蒸発せずとも良く、ある程度の蒸発が進んだ時点で、別に準備した金属(A)を加え加熱して溶浸させる。この溶浸工程は、減圧状態でもよく1000気圧以下の加圧状態でも進行する。この時の金属(A)は、合金(C)中の金属(A)と一致しなくとも良い。

【0033】第3の手段は、金属(A)の選択に条件をつける。合金(C)にする金属(B)と金属(A)の他に、金属(B)と合金化していない金属(A)を用意する。後者の金属(A)は、ダイヤモンド粒子と容器に入れたのち、減圧もしくは1000気圧以下の条件で加熱するとき、合金(C)が選択的に溶融するよう、合金(C)より融点の高いものを選ぶ。従って、合金(C)が溶融し、ダイヤモンド粒子と金属炭化物(B')が形成された状態で、合金(C)中の金属(A)と、単味で別に投入した金属(A)が存在する。合金(C)に用いた金属(A)と、単味で用いた金属(A)は異種のものでもよいし、同種のものでも良い。同種のものの場合は、金属(A)が金属(B)と合金化することにより、融点降下をもたらすものであればよい。その後、単味で加えた金属(A)の融点以上に温度を上げ、金属(A)を溶融することで溶浸される。

【0034】第4の手段は、これも金属(A)の選択に条件をつける。合金(C)にする金属(B)と金属

(A) の他に前記と同様の単味の金属 (A) を用意する。後者の金属 (A) は、ダイヤモンド粒子と容器に入れた後、減圧もしくは 100 気圧以下の条件で加熱するとき、単味で入れた金属 (A) が選択的に溶融するよう、合金 (C) より融点の低いものを選ぶ。従ってまず金属 (A) が溶融し、ダイヤモンド粒子の間に、若しくはダイヤモンド粒子とは離れた位置に溶融金属の液滴を形成させる。その後、温度を上昇させ、合金 (C) を溶融すると共に、ダイヤモンド粒子と金属 (A) の液滴との間に浸透させ、合金 (C) 中の金属 (B) がダイヤモンド粒子と反応し、金属炭化物 (B') を形成する。この反応後、すぐに合金 (C) と金属 (A) はダイヤモンド粒子間に散在して配置される。すなわち、このような状況では、ダイヤモンド粒子の周囲には、金属炭化物 (B') が形成膜となり、その周囲に合金 (C) があり、その隙間を金属 (A) が埋める構造となる。以上が溶浸法による本発明の製造方法である。

【0035】発明を作製する他の手法として焼結法がある。焼結法には以下の 4 種類の手段をあげる。焼結法では、ダイヤモンド粒子の他は、全て粉末にし、あらかじめ混合してから成形する。成形されたものを焼成することにより、その過程において合金 (C) 中の金属 (B) がダイヤモンド粒子表面に拡散し、金属炭化物 (B') を形成する。その第 1 の手段は、ダイヤモンド粒子と、金属 (A) と金属 (B) からなる合金 (C) の粉末を用意し、混合する。この時の混合は、乾式混合でも湿式混合でも良いが、粒子と粉末の混合であるから、有機溶剤等で温らせた方が、均一な混合となり好ましい。混合後、必要であれば乾燥したのち、金型にいれ加圧成形する。成形された後、成形体を焼結炉にて焼成する。この時、雰囲気は非酸化性雰囲気もしくは還元性雰囲気としておき、設定温度は合金 (C) の融点より高めにセットする。合金 (C) が溶融し、ダイヤモンド粒子の周囲を囲み、合金 (C) 中の金属 (B) がダイヤモンド粒子の表面で反応し、金属炭化物 (B') を形成し、ダイヤモンド粒子と金属の密着が進む。その後冷却し取出したのち研磨等の加工により所定のヒートシンクが出来上がる。

【0036】第 2 の手段においては、ダイヤモンド粒子と、金属 (A) と金属 (B) からなる合金 (C) の粉末と、合金 (C) の融点より高温の融点を持つ金属 (A) の粉末を用意し、混合する。この時、乾式混合でもよいが、有機溶剤等を用いて湿式混合を用いた方が、出来上がりが均一化する。混合したものを金型にいれ加圧成形する。湿式混合の場合は、その後乾燥する工程を必要とする。成形体は焼成し、粉末同士の焼結を行うが、この時、まず設定温度を合金 (C) の融点より高温で、金属 (A) の融点より低温にセットし、合金 (C) のみ溶融させる。合金中の金属 (B) が、ダイヤモンド粒子の表面で金属炭化物 (B') を形成する。全て加熱及び冷却

中は、非酸化性雰囲気中の処理である。その後、そのまま冷却をすれば単味で加えた金属 (A) は粉末状態で残る。昇温すれば、単味の金属粉末も溶融し、合金 (C) と混ざり合って金属のマトリックスを形成する。どちらの方法でも本発明は達成できる。

【0037】第 3 の手段は、前記第 1 の手段と同様に原料準備をするが、成形後、焼成温度を一気に金属 (A) の融点より高温側にまで昇温する。この時は合金 (C) も単味で加えた金属 (A) も共に溶け、双方が金属マトリックスとなる。溶融中に金属 (B) がダイヤモンド粒子表面で金属炭化物 (B') を形成する。ダイヤモンド粒子が多く配合されている場合は、溶融金属の表面張力でダイヤモンド粒子を引きつけ、収縮力に打ち勝って形状を保つ場合もあるが、この場合、金属粉が全て溶解すると形状が維持できないので、金属 (A) 粉末の表層がシンタリング状態で他の金属粉と接続する部分で溶解し固着する。従って、合金 (C) 中の金属 (B) がダイヤモンド粒子の表面に接触し、金属炭化物 (B') になる確率は、金属 (A) の存在により低いが、各ダイヤモンド粒子の表面積の 1/4 以上に金属炭化物 (B') が形成されれば、ダイヤモンド粒子と金属の密着性は十分である。当然、出来上がった製品中には気孔も存在するが、特に問題にはならない。

【0038】第 4 の手段は、第 2 の発明に属する手段であり、製品中に W, Mo 及びその合金の 1 種以上を含むものである。ダイヤモンド粒子と、合金 (C) 粉末と、前記 W, Mo 及びその合金の 1 種以上の金属 (D) からなる粉末を用意する。この時さらに単味の金属 (A) の粉末を加えてもよい。金属 (D) は、W, Mo の存在から、合金化してもその融点は高温であり、当然、合金 (C) や金属 (A) に比して高融点である。したがって、ダイヤモンド粒子と合金 (C) の粉末、金属 (D) の粉末、場合によっては金属 (A) の粉末も加えて混合し、成形した後、焼結工程において昇温しても、金属 (D) は溶融しない。ダイヤモンド粒子の表面に金属 (B) が接触し、金属炭化物 (B') を形成しても、金属 (D) は関与しない。但し、合金 (C) により、金属 (D) は冷却後粉末を固定される。このようにしてダイヤモンド粒子とその表面に存在する金属炭化物 (B') と金属 (A) の他に金属 (D) を含むヒートシンクができる。このヒートシンクは、金属 (D) を含むことで、容易にヒートシンクの熱膨張率の調整がきく。低熱膨張率のダイヤモンド粒子と、高熱膨張率の金属 (A) との中間の熱膨張率を持つ金属 (D) により、ヒートシンク全体の熱膨張率として、熱歪みによる応力集中を緩和するものとなる。

【0039】以上のような製法を用いれば、本発明を達成できるが、その他の手法を用いてもよい。製法における材料の選択は、溶浸法を用いる場合は、金属は粉末でも固まりでも可能である。焼結法は、金属は粉末乃至造

粒体にするのがよい。特にダイヤモンド粒子の周囲に合金（C）粉末を選択的に付着させるには、ダイヤモンド粒子と微粉化した合金（C）をあらかじめ有機溶剤等で湿式混合し、ダイヤモンド粒子を合金（C）でくるんだ状態にしてから、その他の原料を混合すると金属炭化物（B'）の形成がより着実に進み、有利である。

【0040】ダイヤモンド粒子の量、合金（C）の量等は、求めるヒートシンクの熱伝導率、熱膨張率等により設計できるが、金属炭化物（B'）の存在が大きな要素を占めるので、ヒートシンク全体に占める金属（B）の存在量を確実にすることが重要である。

【0041】以上のように、本発明の製品を作るには、少なくとも8通りあり、どの方法でも本発明の製品が得られ、用いた金属より熱伝導性の良い、かつ熱膨張が金属（A）より小さく、ダイヤモンドより大きなヒートシンクとなる。

【0042】本発明になるヒートシンクは、単独で使用できるが、他のヒートシンクと張り合わせて使用することもできるし、表面にメッキして用いることもできる。また、半導体を搭載する際に用いる半田は、Au-Sn系、Au-Ge系の半田を利用すると良い。

【0043】

【実施例】

（実施例1）粒径が200～300μmのダイヤモンド粒子と表1に示す種類と体積比をもつ合金（C）を石英容器にいれた。合金（C）は、試料1-1～1-8については板状のものを、試料1-9～1-12では粉末状のものを用いた。この時のダイヤモンド粒子の量はヒートシンクの体積の5.5～6.5%になるように調整した。そして、合金（C）中に含ませる金属（B）の種類と量は、表1に示すが、ここで量の表現は、ヒートシンク全体に対する原子数比で表している。原子数比は、ダイヤモンド、金属の夫々の重量を平均原子量で割った値の比率である。これは金属（B）の役割が、重量や体積によるものではなく、ダイヤモンドの周囲に並ぶ原子の量に起因するからである。

【0044】この石英容器を試料1-1～1-6、1-9、1-10については、真空チャンバー中で10⁻⁵Torr以下に減圧し、加熱し、合金（C）を溶融した。一方、試料1-7、1-11は圧力容器を使用してAr雰囲気中1気圧で行い、試料1-8、1-12は同様にAr雰囲気中3気圧で行った。溶融後約3分保持した後冷却して容器を取り出し、所望のサイズに加工してヒートシンクを作成した。

【0045】この工程の概要を図1に示す。使用した容器は石英製であったが、カーボン容器でも同様に作製できる。また、金属の容器でも、投入する金属、合金と共に晶し難くかつ融点が1000°C以上のものでも使用可能であるが、この場合は、ヒートシンクを取出すのに、金属容器を研磨して取出すことができる。そして、中に投入する金属（A）と金属（B）からなる合金（C）は、図1では、板として投入しているが、粉末でも、顆粒状でも同様の取扱いができる。粉末の場合は、ダイヤモンド粒子の上にかぶせるように入れるのも良いが、あらかじめダイヤモンド粒子と混合しておき、同時に投入することも可能である。さらにデータは省略するが、雰囲気条件として不活性ガス雰囲気中であるなら、10気圧以上でも加圧成形機を用いて同様に作製できることを確認している。

【0046】出来上がったヒートシンクの熱伝導率を測定し、使用した合金（C）の熱伝導率と併せて表1に示す。この結果から、出来上がったヒートシンクは、使用した合金（C）の熱伝導率をはるかに凌ぐ値となることが理解できる。これは、合金（C）が溶融して、その中に含まれる金属（B）がダイヤモンド粒子の表面で反応し、金属炭化物（B'）を形成し、ダイヤモンドと金属が十分に結びついたことを証明する。分析により、本実施例になるヒートシンクを確認したところ、ダイヤモンド粒子表面にTiC、ZrC、HfCの存在が確認されている。

【0047】

【表1】

試料 No.	合金(C)の内容			溶融 温度 (°C)	合金(C)の 熱伝導率 W/mK	ヒートシンクの 熱伝導率 (n=5) W/mK
	金属(A)体積比	金属(B) atm%	形状			
1-1	Ag:Cu=0.8:0.18	Ti=0.3	板	840	240	470~520
1-2	Ag:Cu=0.8:0.18	Ti=0.6	板	〃	220	430~480
1-3	Ag:Cu=0.8:0.18	Ti=1.2	板	〃	190	390~440
1-4	Ag:Cu=0.8:0.18	Ti=0.6	板	〃	180	400~450
1-5	Ag:Cu=0.8:0.18	Zr=0.6	板	〃	200	430~490
1-6	Ag:Cu=0.8:0.18	Hf=0.6	板	〃	180	400~450
1-7	Ag:Cu=0.8:0.18	Ti=0.3	板	〃	240	460~520
1-8	Ag:Cu=0.8:0.18	Ti=0.3	板	〃	240	470~520
1-9	Ag:Cu=0.8:0.18	Ti=0.3	粉	〃	240	450~510
1-10	Ag:Cu=0.8:0.18	Ti=0.6	粉	〃	220	420~470
1-11	Ag:Cu=0.8:0.18	Ti=0.3	粉	〃	240	420~510
1-12	Ag:Cu=0.8:0.18	Ti=0.3	粉	〃	240	440~490

【0048】(実施例2) 実施例1で用いたものと同じ石英容器を用意し、これに粒径が200~300μmのダイヤモンド粒子を体積比でヒートシンク全体の55~65%量に相当する割合で投入し、これに表2に示す種類と量の合金(C)の板を加えた(試料2-1~2-9)。試料2-10、2-11は粉末にして加えた。実施例1と同様に減圧条件で、加熱し、合金(C)を溶融した後、2分放置してから、さらに昇温と減圧を行い、合金(C)の蒸発を行った。合金(C)が容器中のダイヤモンド粒子の間に隙間ができるまで蒸発させた。取出し後観察すると、容器の底部には、合金(C)が残存していたが、上部はダイヤモンド粒子間に隙間があき、一部合金(C)が残った状態であった。この状態のものを再び真空チャンバーに入れ、その上に表2に示す金属

*透した。浸透がほぼ完了してから、冷却し、容器から形成されたヒートシンクを取り出し、加工により所望のヒートシンクを作製した。これらの作製においても、実施例1に述べたように、容器の種類、雰囲気条件、合金の形状については、同様に他の手段でも可能であった。

【0049】出来たヒートシンクの熱伝導率を表2に示す。この結果から得られたヒートシンクの熱伝導率は、使用した金属(A)や合金(C)の値より全て大きな値となる。この結果からも、金属炭化物(B')の存在が、熱伝導率に大きな効果をもたらすことがわかる。なお実施例2の製法を概要図にしたのが、図2である。図2では、合金(C)を板で示しているが、粉末の場合はダイヤモンド粒子と金属粉末を混ぜてから容器に投入してもよい。

【0050】

【表2】

(A)を最初に加えた合金(C)と同一形状で同重量投入し、減圧と加熱を行い、金属(A)を溶融した。溶融した金属(A)はダイヤモンド粒子の間に隙間に浸*

試料 No.	金属(C)の内容			溶融 温度 (°C)	金属(A)追加分 種類と体積比	ヒートシンクの 熱伝導率 (n=5) W/mK
	金属(A)体積比	金属(B) atm%	形状			
2-1	Ag:Cu=0.8:0.18	Ti=0.6	板	860	Ag	680~730
2-2	Ag:Cu=0.8:0.18	Ti=0.6	板	〃	Cu	600~650
2-3	Ag:Cu=0.8:0.18	Ti=0.6	板	〃	Au	510~560
2-4	Ag:Cu=0.8:0.18	Ti=0.6	板	〃	Al	460~520
2-5	Ag:Cu=0.8:0.18	Ti=0.6	板	〃	Mg	280~340
2-6	Ag:Cu=0.8:0.18	Ti=0.6	板	〃	Zn	210~260
2-7	Ag:Cu=0.8:0.18	Ti=0.6	板	〃	Ag:Cu=0.8:0.2	640~690
2-8	Ag:Cu=0.8:0.16	Ti=0.6	板	〃	Ag:Cu=0.2:0.8	620~670
2-9	Ag:Cu=0.8:0.18	Ti=1.2	板	〃	Ag	660~720
2-10	Ag:Cu=0.8:0.18	Ti=0.6	粉	〃	Ag(粉)	680~740
2-11	Ag:Cu=0.8:0.18	Ti=0.6	粉	〃	Cu(粉)	590~640

【0051】(実施例3) 実施例1に用いたダイヤモンド粒子を石英容器にいれ、これに表3に示す合金

(C)と金属(A)の板を夫々入れる(試料3-1~3-8)。試料3-9、3-10は粉末にしてダイヤモ

ド粒子と混合後投入。合金 (C) と金属 (A) は等重量である。これを実施例 1 と同様に減圧条件で、加熱し、合金 (C) を選択的に溶融する。合金 (C) は全て組み合わせた金属 (A) よりも融点が低いので、金属 (A) が溶融する前に合金 (C) が溶融する。この状態で 5 分維持し、金属炭化物 (B') の形成を行い、その後昇温して金属 (A) も溶融させた。ここで、金属 (A) とダイヤモンド粒子は合金 (C) の存在無しではダイヤモンド粒子間に金属 (A) が浸透していかないが、合金 (C) *

*により、ダイヤモンド粒子の表面に金属炭化物 (B') が形成され、金属 (A) がダイヤモンド粒子間に浸透する。その後冷却し、容器から取出して加工し、ヒートシンクを作製した。出来上がったヒートシンクの熱伝導率を測定し、表 3 に示す。この結果から、このような製造方法でも使用した金属の熱伝導率より大きな熱伝導率を持ったヒートシンクができる。

【0052】

【表3】

試料 No.	金属 (C) 内容			溶融 温度 (°C)	金属 (A) 追加分 種類と体積比	ヒートシンクの 熱伝導率 (n=5) W/mK
	金属 (A) 体積比	金属 (B) atm%	形状			
3-1	Ag:Cu=0.8:0.18	Ti=0.6	板	830	Ag	600~650
3-2	Ag:Cu=0.8:0.18	Ti=0.6	板	〃	Cu	510~570
3-3	Ag:Cu=0.8:0.18	Ti=0.6	板	〃	Ag:Cu=0.9:0.1	580~630
3-4	Ag:Cu=0.8:0.18	Ti=0.6	板	〃	Ag:Cu=0.1:0.9	560~610
3-5	Ag:Cu=0.7:0.28	Ti=0.6	板	〃	Ag	570~630
3-6	Ag:Cu=0.7:0.28	Ti=0.6	板	〃	Cu	500~550
3-7	Ag:Cu=0.8:0.18	Ti=0.3	板	〃	Ag	630~680
3-8	Ag:Cu=0.8:0.18	Ti=1.2	板	〃	Ag	580~630
3-9	Ag:Cu=0.8:0.18	Ti=0.6	粉	〃	Ag (粉)	580~640
3-10	Ag:Cu=0.8:0.18	Ti=0.6	粉	〃	Cu (粉)	500~560

【0053】(実施例4) ダイヤモンド粒子(粒径: 200~300 μm)と、表4に示す金属 (A) 及び合金 (C) の板を石英容器にいれ、試料4-1~4-5について~~は~~真空チャンバーで 10^{-5} Torr の減圧条件で加熱した。試料4-6、4-7は1気圧に調整した Ar ガス雰囲気中で加熱、試料4-8については、圧力容器に入れ、Ar ガス雰囲気中3気圧にて加熱した。加熱温度は、単味でいれた金属 (A) の融点付近で一旦保持し、その後、昇温して合金 (C) の融点まで上げた。金属 (A) はダイヤモンドとの馴染みが悪いので、溶融された後、ダイヤモンド粒子の間に、あるいは表面付近に滴状に分布していたが、合金 (C) が溶融すると、合金中の金属 (B) により、ダイヤモンド粒子表面に金属炭化物 (B') が形成しはじめ、金属 (A) の滴状物は合金と馴染んで浸透した。

【0054】合金 (C) の融点に昇温してから2分維持した後、加熱を止め、徐冷し、室温に戻してから取出し、容器を外し、所望のヒートシンクの形状に研磨加工した。

【0055】この実施例で用いたダイヤモンド粒子の量は、出来あがったヒートシンクの全体の体積比で 5.5~6.5% であった。また、合金 (C) と金属 (A) は重量比を 1:1 に合わせた板を使用している。合金 (C) に含まれた金属 (B) の量は、表4に記載のように、ここではすべて、ヒートシンク全体の原子数比で 0.6 at 30 m% に調整した。

【0056】出来あがったヒートシンクの熱伝導率を測定し、結果を表4に示す。この結果から、用いた金属及び合金の熱伝導率に対し、大きな熱伝導率をもつヒートシンクになっていることがわかる。特に試料4-4、4-5は実施例2及び3にて示す Ag-Cu 系の金属を用いた例に比べ、遜色ない値が得られる。また、加熱雰囲気が減圧条件であっても、常圧であっても、加圧条件であっても同じような結果が得られ、雰囲気条件に左右されない。

40 【0057】

【表4】

試料 No.	金属(C)の内容			溶融 温度 (°C)	金属(A)追加分 種類と体積比	ヒートシンクの 熱伝導率 (n=5) W/mK
	金属(A)体積比	金属(B) atm%	形状			
4-1	Ag:Cu=0.8:0.18	Ti=0.6	板	830	Al	330~380
4-2	Ag:Cu=0.8:0.18	Ti=0.6	板	"	Mg	230~290
4-3	Ag:Cu=0.8:0.18	Ti=0.6	板	"	Zn	180~240
4-4	Ag:Cu=0.8:0.18	Ti=0.6	板	"	Ag:Cu=0.8:0.2	580~630
4-5	Ag:Cu=0.8:0.18	Ti=0.6	板	"	Ag:Cu=0.2:0.8	560~610
4-6	Ag:Cu=0.8:0.18	Ti=0.6	板	"	Al	350~400
4-7	Ag:Cu=0.8:0.18	Ti=0.6	板	"	Mg	240~280
4-8	Ag:Cu=0.8:0.18	Ti=0.6	板	"	Al	350~410

【0058】(実施例5) ダイヤモンド粒子(粒径: 200~300 μm)と、表5に示す金属(A)の粉末と、同じく表5に示す合金(C)の粉末を混合した。その比率は、ダイヤモンド粒子が体積比で40~50%の間になるように調整した。合金(C)については、含まれる金属(A)のAgとCuは両者の体積比で表5のようにして、これに加える金属(B)はダイヤモンド粒子の体積比率を考慮し、出来上がったヒートシンク全体の原子数比で表した。金属(A)単味の融点は、合金(C)の融点より高いものを選んでいる。そして、合金(C)と金属(A)は、重量比で1:1に調整した。なお、対比データとして、合金(C)を含まない例(試料5-3、5-6)を比較例として示す。金属(A)を単味で加えていない実施例(試料5-7)も示す。

【0059】ダイヤモンド粒子と金属粉を混合した後、成形プレスにて所望の形状に加圧成形した。成形圧力は約2000kg/cm²である。成形された後、焼結炉にいれ、不活性ガス雰囲気中で昇温し、合金(C)の融点を越える温度に保ち1分保持した。その後徐冷してから、研磨加工により、寸法を調整した。

【0060】製品からサンプルを切り出し、ヒートシンクとしての熱伝導率を測定した。結果を使用した金属のみの熱伝導率と並べて表5に示す。この結果から合金 *

* (C)中に含まれる金属(B)の存在が、出来上がったヒートシンク全体の熱伝導率に効果的に効いていることが容易にわかる。本発明になるヒートシンクにおいても、分析の結果、TiCの存在が認められ、金属炭化物(B')の形成が確認された。本製法におけるヒートシンクを数箇所切断し、断面に現れた各ダイヤモンド粒子を観察した結果、ダイヤモンド粒子の周囲に付着しているTiCの膜は必ずしも全面を覆っておらず、但し周囲の1/4以上は確実に覆っていた。

【0061】本実施例に用いた製造工程の概要を図4に示す。ダイヤモンド粒子と、合金(C)粉末及び金属(A)粉末をミキサーで混合し、所定の形状に加圧成形し、減圧、常圧、加圧のいずれかの条件で不活性雰囲気、もしくは還元性雰囲気で加熱し、合金(C)を焼結条件にし、保持する。合金(C)の無い試料は、金属(A)の焼結条件にして保持した。焼成後、取出し、徐冷後所望のヒートシンク形状まで研磨する。試料5-3、5-6については、ダイヤモンド粒子と金属(A)が密着しておらず、強度の研磨をすると、形状がくずれ、研磨時間を費やした。

【0062】

【表5】

試料 No.	金属(C)の内容		溶融 温度 (°C)	金属(A) 追加分 種類	金属部分の 熱伝導率 W/mK	ヒートシンクの 熱伝導率 (n=5) W/mK
	金属(A)体積比	金属(B) atm%				
5-1	Ag:Cu=0.78:0.2	Ti=0.6	830	Ag	300	570~620
5-2	Ag:Cu=0.90:0.08	Ti=0.6	"	Ag	390	680~740
5-3	無し	---	"	Ag	400	210~260
5-4	Ag:Cu=0.78:0.2	Ti=0.6	"	Cu	100	330~370
5-5	Ag:Cu=0.08:0.90	Ti=0.6	"	Cu	360	580~630
5-6	無し	---	"	Cu	380	180~240
5-7	Ag:Cu=0.78:0.2	Ti=0.6	"	無し	250	280~330

【0063】(実施例6) 実施例5で用いたダイヤモンド粒子と合金(C)、金属(A)の粉末を試料5-1を使って、焼結温度依存性を調べた。焼結温度を600~900°Cにし、実施例4と同様に1分保持して出来上

がったヒートシンクの熱伝導率を測定した。結果を表6に示す。本データでは試料6-1、6-2においては金属部の熱伝導率よりもヒートシンクの熱伝導率の方が低い値であり、ダイヤモンド粒子を使った効果が出ていな

い。これらの試料を切断し、ダイヤモンド粒子の表面を観察しても、TiCの形成は見られない。この結果から、合金(C)の融点以下では、ダイヤモンド粒子と金属の密着性が不十分であり、複合する効果は出ていな

い。

【0064】

【表6】

試料No.	焼成温度(℃)	金属部分の熱伝導率W/mK	ヒートシンクの熱伝導率(n=5)W/mK
6-1	600	220	30~70
6-2	750	250	80~140
6-3	820	300	620~680
6-4	850	320	570~610
6-5	900	310	540~600

【0065】(実施例7) ダイヤモンド粒子(粒径: 約300μm、体積比: 40~50%)と表7に示す合金(C)の粉末を混合し、これを成形プレスで成形し *

*た。圧力は約2000kg/cm²であった。成形された試料(試料7-1~7-7)を加圧焼結炉にて、水素雰囲気中1気圧で焼結した。試料7-8、7-9は、真空チャンバーに入れ、10⁻⁵Torr以下に減圧して焼結した。0.5分保持した後、冷却し取り出し、研磨加工によりヒートシンクを得た。そのヒートシンクの熱伝導率を表7に示す。試料のうち、7-1、7-7については、金属(B)を含ませておらず、即ち本発明での金属(A)に相当する。従って焼結が進まず、試料は分解して形成できなかった。

【0066】表7の結果より、合金(C)中に金属(B)を含まないものでは、ダイヤモンド粒子と金属の密着は焼結により行われず、ヒートシンクとしての効果も期待できないが、金属(B)を含む合金(C)を用いれば、使用金属の固有熱伝導率を大幅に越える熱伝導率をもったヒートシンクを得ることができる。

【0067】

【表7】

試料No.	金属(C)の内容		溶融温度(℃)	ヒートシンクの熱伝導率(n=5)W/mK
	金属(A)体積比	金属(B)atm%		
7-1	Ag:Cu=0.78:0.2	---	870	形成できず
7-2	Ag:Cu=0.88:0.1	Ti=0.8	670~710	
7-3	Ag:Cu=0.83:0.15	Ti=0.8	585~615	
7-4	Ag:Cu=0.78:0.2	Ti=0.6	280~320	
7-5	Ag:Cu=0.2:0.78	Ti=0.6	330~370	
7-6	Ag:Cu=0.1:0.88	Ti=0.6	580~640	
7-7	Ag:Cu=0.2:0.78	---	670~710	形成できず
7-8	Ag:Cu=0.88:0.1	Ti=0.6	650~710	
7-9	Ag:Cu=0.83:0.15	Ti=0.6	575~625	

【0068】(実施例8) 実施例5と同様の原料系で、金属(B)の原子数比の効果についての実施例を示す。使用したダイヤモンド粒子は200~300μmの径を用い、金属(A)はAgもしくはCuの高純度品を用い、合金(C)はAg-Cu系の金属(A)とTiを金属(B)として使用した。結果としてダイヤモンド-Ag-Cu-Tiの4元系となっている。金属(B)の効果をみるために、Tiのヒートシンク全体に対する原子数比を0~8atm%まで変化させ、また、ダイヤモンド粒子の量を約50体積%に固定し、残りの金属のうちAgの体積比を2条件(90%、20%)取り、各サンプルを作製した。

【0069】製法は、まずダイヤモンド粒子と金属(A)及び合金(C)の粉末をボールミルにて混合した後、1000~7000kg/cm²の範囲の加圧で成形した。主として2000kg/cm²の圧力を用いた。成形された後、水素ガス雰囲気中常圧で焼成した。焼成後、サンプルを所定の大きさに研磨加工して熱伝導率を測定した。結果を図5に示す。図5では、金属(B)の原子数比(ここではTi)の4atm%以上は

省略した。

【0070】この結果から、Tiのヒートシンク全体に対する原子数比が0.01atm%以上2.5atm%以下の範囲のとき、ヒートシンクの熱伝導率はAgの熱伝導率の値を越えることがわかる。金属(B)にTiを用いたが、Zr、Hfを用いても同じ効果が得られている。即ち、金属(B)の量は、0.01~2.5atm%が好ましい結果をもたらす。

【0071】(実施例9) 金属(A)を選択する際、効果の大きいものと小さいものがある。特にAg-Cu系を選択する際、どちらかの金属が単味で存在する比率を選ぶのが好ましい。AgとCuの合金は、熱伝導率を下げる方向になるが、この実施例は、金属組成における組成の効果を示す。実施例1で用いた溶浸法で、金属(A)にAg-Cu系を、金属(B)にTiを用いて以下のようにした。粒径200~300μmのダイヤモンド粒子をヒートシンク全体の体積比40~65%にし、石英容器にいれ、合金(C)はAg-Cu-Ti合金の板をその上に乗せ、加圧容器に収めた後、Arガス雰囲気中で3気圧にして加熱し、合金(C)をダイヤモ

ンド粒子に溶浸させた。3分後冷却し、研磨加工し、所定のヒートシンクを得た。ここで、合金(C)中の金属組成を変化させ、AgとCuの比率を変え、且つ、Tiのヒートシンク全体に対する原子数比を0.5~1atm%の範囲で変えている。

【0072】得られたヒートシンクの熱伝導率を計測し、その結果を図6にグラフとして示す。図6では、三角形の各頂点が頂点に書かれた材料の体積100%を示す、三元系のグラフである。データは、ダイヤモンド粒子が、40~65%の部分でAgとCuの組成を変化させている。図中、○印は、得られたヒートシンクの熱伝導率が400W/mK以上を示し、その他は300W/mK以下を示す。明らかにAgとCuの比率が熱伝導率に影響していることがわかる。これらのデータより、Ag/(Ag+Cu)が0.7以上のとき、及びCu/(Ag+Cu)が0.8以上の時に熱伝導率が大きくなる。この理由は、AgとCuの合金の熱伝導率は、両者の単味の熱伝導率に比べ、極端に低い値を示し、ヒートシンク中の金属がAg-Cu合金であるよりも、一部合金化しない単味金属を存在させることにより、熱伝導率を維持向上させることができるものである。従って本発明の効果は、Ag-Cu系の金属(A)を用いる場合は、上記範囲を用いることが好ましい。

【0073】(実施例10) 図4に示す焼結法で、金*

試料 No.	金属(C)の内容		溶融 温度 (°C)	金属(A) 又は(D) 追加分 量類	金属部分の 熱伝導率 W/mK	ヒートシンクの 熱伝導率 (n=5) W/mK
	金属(A)体積比	金属(B) atm%				
8-1	Ag:Cu=0.78:0.2	Ti=0.6	870	W	190	380~420
8-2	Ag:Cu=0.08:0.90	Ti=0.6	"	W	180	365~415
8-3	Ag:Cu=0.78:0.2	Ti=0.6	"	Mo	160	340~380
8-4	Ag:Cu=0.08:0.90	Ti=0.6	"	Mo	150	335~385
5-1	Ag:Cu=0.78:0.2	Ti=0.6	"	Ag	300	560~620
5-5	Ag:Cu=0.08:0.90	Ti=0.6	"	Cu	360	570~630

【0076】(実施例11) 平均粒径約300μmのダイヤモンド粒子を出来上がりのヒートシンクの体積比率で40~50%になるように計量し、これと表9に示す金属(A)と合金(C)の粉末を混合し、加圧成形した。成形されたプリフォームを焼結炉に入れ、水素雰囲気中で表9に示す温度まで加熱し、焼成した。このうち、合金(C)を加えなかった9-3, 9-6の試料は焼成時に形状が崩れ、焼成できなかった。焼成温度は、合金(C)の融点より高温で溶融する金属(A)の溶融温度を選定している。ここで得られたヒートシンクは、その熱伝導率が用いた金属より格段に大きな熱伝導率と

*属(A)の粉末の代わりに金属(D)を用いた。ダイヤモンド粒子は、平均粒径が約300μmのものを用い、ヒートシンクに対する体積比を40~50%とした。合金(C)は表8に示す体積比のもの及び原子数比の金属(B)を用いている。図4に示す工程で、3種の金属及び粒子の混合を行い、成形機で2000kg/cm²加圧し成形した。成形されたものを焼結炉にて常圧、水素還元雰囲気中で合金(C)の融点以上で焼結し、冷却後研磨加工でヒートシンクを作製した。

10 【0074】出来上がったヒートシンクの熱伝導率を金属部分のみの熱伝導率と合わせて表8に示す。なお、実施例5で行った結果の一部を参考に併記する。この結果より、金属部の熱伝導率に比べ、作製したヒートシンクの熱伝導率は格段に大きい値を示すことがわかる。特にヒートシンク中に存在するWやMoの粉末は、ダイヤモンド粒子の間に粉末の形状のまま残っており、これらが独立して存在し、熱の伝導経路を遮断することなく分布するので、熱伝導経路は合金(C)中のAgもしくはCuを中心に行われ、WやMoの作用は、熱膨張において、ダイヤモンドと金属(A)の中間の値をとることにより、熱膨張時のストレス緩和作用を主とする。

【0075】

【表8】

なっていることが表9により示される。本実施例の一部は、実施例5にも同じ組成の試料があるが、焼成温度の違いで熱伝導率の大きさに違いがでてくることも実施例5と違うものになっている。特に本実施例になるヒートシンクの断面を観察すると、実施例5に見られる金属部分の2つの異なる相(合金相と金属(A)の相)が無く、均一な金属相になっている。これが実施例5との熱伝導率のデータに違いがあることの理由と思われる。

【0077】

【表9】

試料 No.	金属(C)の内容		焼成 温度 (°C)	金属(A) 追加分 種類	金属部分の 熱伝導率 W/mK	ヒートシンクの 熱伝導率 (n=5) W/mK
	金属(A)体積比	金属(B)atm%				
9-1	Ag:Cu=0.78:0.2	Ti=0.6	980	Ag	300	680~730
9-2	Ag:Cu=0.90:0.08	Ti=0.6	980	Ag	390	750~810
9-3	無し	---	980	Ag	400	形成できず
9-4	Ag:Cu=0.78:0.2	Ti=0.6	1100	Cu	100	440~480
9-5	Ag:Cu=0.08:0.90	Ti=0.6	1100	Cu	360	660~720
9-6	無し	---	1100	Cu	380	形成できず

【0078】(実施例12) ダイヤモンド粒子の径によるヒートシンクの熱伝導率への影響を調べた。ダイヤモンド粒子の平均径を変化させ、他は実施例5で行った試料5-1の条件を用いた。ダイヤモンド粒子のヒートシンクに対する体積比は50%に合うように調整した。結果を図7にグラフで示す。図7では、用いたダイヤモンド粒子の平均径を横軸に、得られたヒートシンクの熱伝導率を縦軸にとり、粒子の大きさにより、熱伝導率が異なる結果を得た。特にダイヤモンド粒子の平均径が60μm以下であると用いた金属(A)、すなわちここではAgであるが、その固有の熱伝導率より小さい値になる。その理由は、ダイヤモンド粒子の表面に形成された金属炭化物(B')の固有熱伝導率が小さく、ダイヤモンド粒子の熱伝導率が大きくても、金属との境界にできたこの炭化物(B')により全体の熱伝導率を低下させてしまうからである。ダイヤモンド粒子の径はこの意味から判断すれば、径が大きいほど良いと言う結果になる。ところが、径が大きすぎるとヒートシンクの厚みに制限が加えられ、さらにはダイヤモンド粒子の熱膨張と金属の熱膨張の差を金属が持つ塑性変形によるストレス吸収の域を越えてしまう。700μm以下であれば問題は起こらず、それを越える粒径を用いると、半導体基板等の接続時に亀裂を生ずることがある。以上から、本発明に用いるダイヤモンド粒子径は、60μm以上700μm以下を用いると良い。

【0079】

【発明の効果】本発明によれば、ダイヤモンド粒子の高熱伝導性を生かし、用いる金属の熱伝導率より大幅に高熱伝導率を高めたヒートシンクを提供できる。かつ金属ベースのヒートシンクの熱膨張率とダイヤモンドの熱膨張率の中間の熱膨張率を持つので、搭載する半導体との熱歪みをも解消する効果がある。従って、特に熱発生の大きな半導体用のヒートシンクや、瞬時に急激に熱を発生するような半導体を用いる場合のヒートシンクに有効である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の溶浸法を用いた製法の解説図の一例である。(a), (b)の段階で容器にダイヤモンド粒子を合金(C)と同時にしくは先に入れ、(c)で合金

(C)を溶融する。(d)でダイヤモンド粒子の周囲に金属炭化物(B')が形成する。これを冷却して取り出す。

【図2】本発明の溶浸法を用いた製法の解説図の他の例である。(a), (b)でダイヤモンド粒子と合金(C)を容器に入れ、(c)で合金(C)を溶融、(d)で金属炭化物(B')が形成された後、(e)で合金(C)の一部を蒸発させる。(f)で金属(A)を追加し、溶浸させる。その後冷却して取り出す。

【図3】本発明の溶浸法を用いた製法の解説図のさらに他の例である。(a), (b)でダイヤモンド粒子と合金(C)及び金属(A)を容器に入れる。(c)で合金(C)を溶融この時点では金属(A)は未溶融、(d)で金属炭化物(B')が形成され、(e)でさらに金属(A)を溶融させる。その後冷却して取り出す。

【図4】本発明の焼結法を用いた製法の解説図の一例である。(a)で原料のダイヤモンド粒子、金属(A)の粉末、合金(C)の粉末を用意し、(b)でこれらを混合する。混合したものを(c)で型に入れ加圧成形する。その後取り出し、焼結炉で焼成する。この時点ではダイヤモンド粒子のまわりに金属炭化物(B')が形成されている。冷却後取り出す。

【図5】本発明における金属(B)の量に関するグラフである。

【図6】本発明における金属(A)としてAgとCuの合金を用いた場合の組成比率とそれによって作成されたヒートシンクの熱伝導率への影響を示すグラフである。

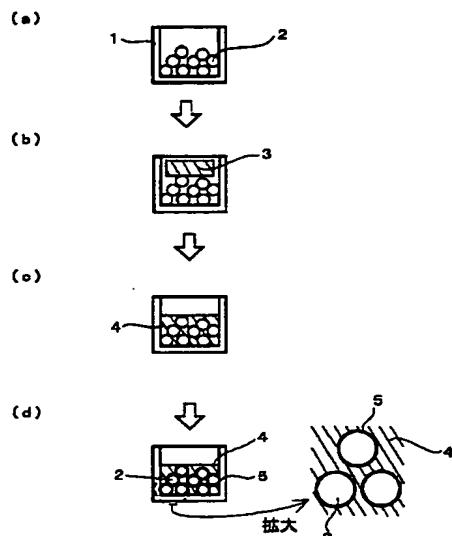
【図7】本発明に使用するダイヤモンド粒子の径と、それを用いて作製したヒートシンクの熱伝導率への影響を示すグラフである。

【符号の説明】

- 1: 容器
- 2: ダイヤモンド粒子
- 3: 合金(C)の板
- 4: 溶融した合金(C)
- 5: 金属炭化物(B')
- 6: 金属(A)
- 7: 合金(C)と金属(A)
- 8: 溶融した合金(C)と未溶融金属(A)

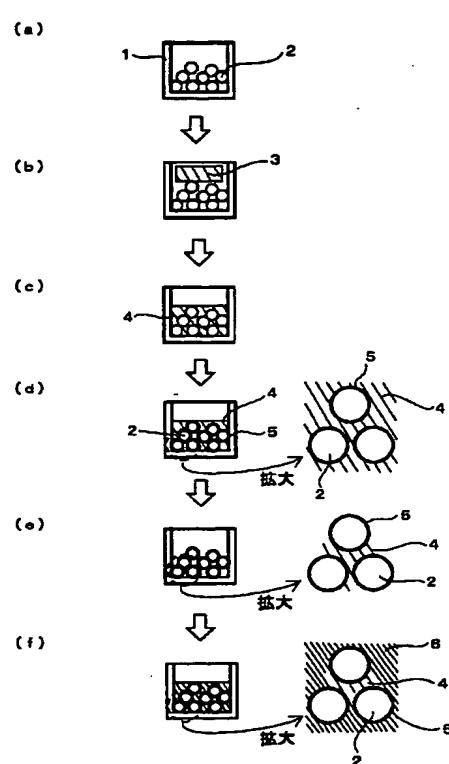
9: 溶融した合金 (C) と金属 (A)

【図1】

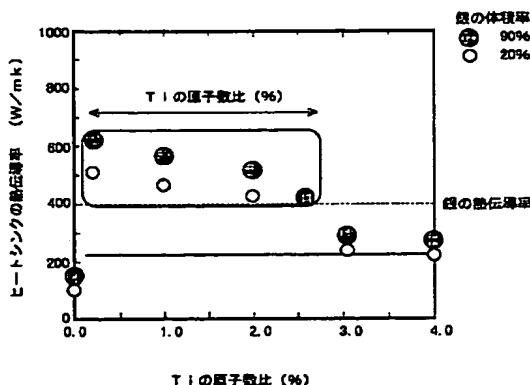
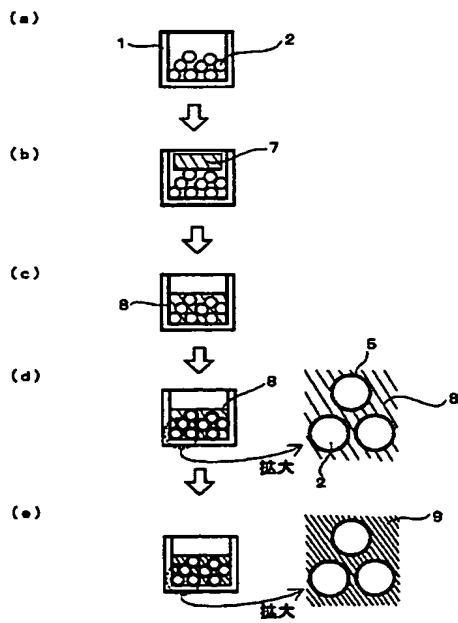


【図3】

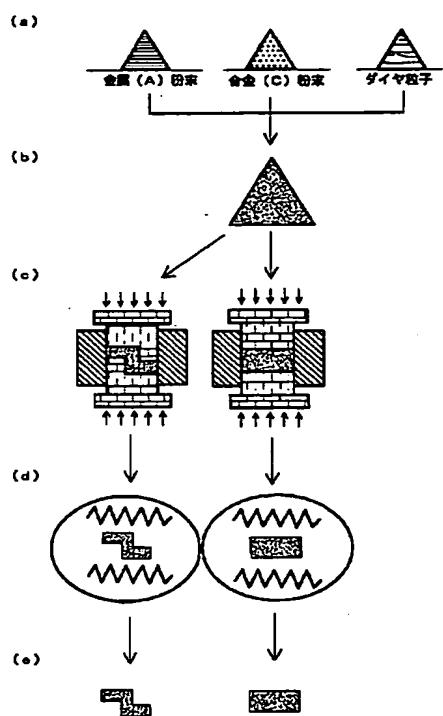
【図2】



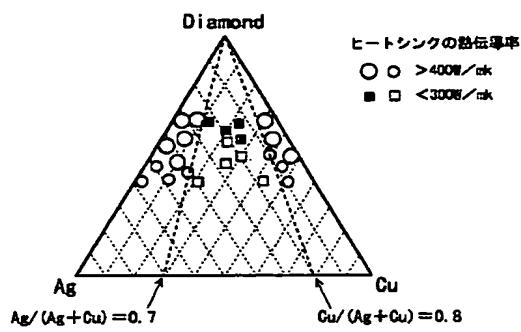
【図5】



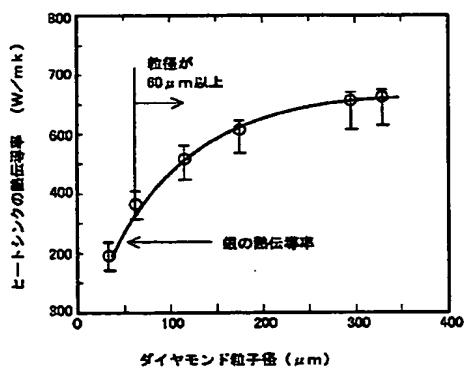
【図4】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.6
H 05 K 7/20

識別記号

F I
H 01 L 23/36

M